

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-258241

⑫ Int.Cl.¹

C 08 L 27/06
//(C 08 L 27/06
33:12)

識別記号

府内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月20日

7349-4J
7349-4J
7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1. (全5頁)

⑭ 発明の名称 塩化ビニル樹脂組成物

⑮ 特願 昭59-114064

⑯ 出願 昭59(1984)6月4日

⑰ 発明者 渡辺 順一 鎌倉市梶原2-26-2-401

⑰ 発明者 加藤 鉄二 大和市上和田2412 上和田団地4-7-402

⑰ 発明者 中村 栄太郎 東京都千代田区西神田2-3-5

⑰ 発明者 小林 俊昭 横浜市旭区若葉台4-19-606

⑰ 出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称

塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(I) 塩化ビニル樹脂70~99.5重量%及び(I)共重合組成がメタクリル酸メチル(a-1)90~99重量%、アクリル酸エステル(a-2)1~10重量%及び他の単量体(a-3)0~5重量%であって、平均重合度が10,000~35,000である共重合成分(A)70~95重量%と重合組成がメタクリル酸メチル(b-1)80~100重量%及び他の単量体(b-2)20~0重量%であり、

平均重合度が500~10,000であって、共重合成分(A)の存在下に調製されたものである重合成分(B)30~5重量%とからなる二段重合体0.5~30重量%の重合体混合物に発泡剤を添加してなることを特徴とする塩化ビニル樹脂組成物。

3. 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は高発泡成形可能な塩化ビニル樹脂組成

物に関し、更に詳しくは塩化ビニル樹脂に、メタクリル酸メチルを主成分とした特定組成の、かつ重合度の異なる二段重合体と発泡剤とを混合した高発泡成形可能な塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

プラスチックは金属材料に比べ軽量で断熱性に富み、腐食せず、成形加工し易い等の特徴から広く普及しており、特に塩化ビニル樹脂は合成樹脂の中でも安価でバランスの取れた物性を持ち、硬質から軟質まで幅広い用途を持つ代表的なプラスチックである。

この塩化ビニル樹脂をさらに軽量化し、成形品コストも低下させたいという要請に応えるべく、しばしば発泡成形がなされている。

この塩化ビニル樹脂の発泡成形においては、一般にポリメチルメタクリレートを主成分とする加工助剤を発泡剤と組み合わせて使用する方法がすでに知られているが、現状では成形品の肌を均一にし、かつ、発泡セルを細かく均一に保たせよう

とすると3倍以上に発泡倍率を上げることは困難である。一方、市場からは、塩化ビニル樹脂の高発泡化(3倍以上)という要求が強く出されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、かかる現状に鑑み、成形品の表面肌が良好で発泡セルも均一で細かく、なおかつ、高発泡成形可能な塩化ビニル樹脂組成物を開発すべく、特に加工助剤の組成、製造法について種々検討を重ねた結果、塩化ビニル樹脂に、メタクリル酸メチルを主成分とした特定組成の、かつ、重合度の異なる二段重合体と発泡剤とを混合した塩化ビニル樹脂組成物を用いることにより、所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

(問題点を解決するための手段)

すなわち本発明は、(I)塩化ビニル樹脂70～99.5重量%及び(I)共重合組成がメタクリル酸メチル(a-1)90～99重量%、アクリル酸エステル(a-2)1～10重量%及び他の単量体(a-3)0

～5重量%であって、平均重合度が10,000～35,000である共重合成分(A)70～95重量%と重合組成がメタクリル酸メチル(b-1)80～100重量%及び他の単量体(b-2)20～0重量%であり、

平均重合度が500～10,000であって、共重合成分(A)の存在下に調製されたものである重合成分(B)30～5重量%とからなる二段重合体0.5～30重量%の重合体混合物に発泡剤を添加してなることを特徴とする塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。

本発明において用いられる(I)塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニルの単独重合体の外、塩化ビニルとエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等とを共重合させた塩化ビニルを主体とした共重合体或いは塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル等のグラフト共重合体の単独又は2種以上の混合物のことである。

また、二段重合体(I)の共重合成分(A)における

アクリル酸エステル(a-2)としては、アクリル酸のメチル、エチル、ブチル及び2-エチルヘキシルエステル等が挙げられ、これらは単独又は二種以上を混合して使用できる。また、共重合成分(A)における他の単量体(a-3)としては、(a-1)及び(a-2)と共に重合可能な単量体であればいずれでもよく、例えば、ステレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

さらに、二段重合体の重合成分(B)における他の単量体(b-2)としては、(a-2)として例示したアクリル酸エステル及び(a-3)として例示した単量体が挙げられる。

(II)の二段重合体の共重合成分におけるメタクリル酸メチル(a-1)の割合は90～99重量%である。この割合が90重量%未満であると発泡成形品がヘタリ易くなり、セルがつぶれて発泡倍率が上らない。一方この割合が99重量%を越えると発泡成形品の肌が不均一となり好ましくない。また、共重合成分(A)の平均重合度は10,000～

35,000、好ましくは15,000～30,000である。平均重合度が10,000未満であると高発泡の成形品が得られ難く、35,000を越えると発泡成形品の肌が悪くなり好ましくない。

重合成分(B)のメタクリル酸メチル(b-1)の割合は80重量%以上が必要であり、80重量%未満では、加工時のゲル化性が劣り好ましくない。また、共重合成分(B)の平均重合度は500～10,000、好ましくは1,000～8,000である。平均重合度が10,000を越えるとゲル化速度が遅れ、一方、500未満であると、発泡成形品肌が悪くなり好ましくない。

二段重合体(I)における(A)の割合は70～95重量%である。この割合が70重量%未満であると高発泡の成形品が得られ難く、(A)の割合が95重量%を越えると発泡成形品の肌が悪くなり好ましくない。

二段重合体(I)は、共重合成分(A)を調製した後、(A)の存在下で(B)を調製することによって得られる。製造法は、一般に知られている乳化重合法

が用いられ、乳化剤は通常知られているもの、重合開始剤は水溶性、油溶性又はレドックス系重合開始剤が用いられる。重合度はターシャリードデシルメルカプタン等の連鎖移動剤、重合温度等により任意に調節される。

塩化ビニル樹脂(I)と二段重合体(II)との混合物中における(II)の割合は0.5~30重量%、好ましくは2~20重量%である。(II)が0.5重量%未満では高発泡の成形品を得ることは困難であり、30重量%を越えて添加しても、添加量の割に高発泡化の効果は変わらない。

(I)と(II)との重合体混合物に添加される発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、ジエチルアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド系発泡剤、重炭酸ナトリウム等の無機系発泡剤、プロパン、ブタン、ペンタン、塩化メチ

ル、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロメタン等の有機溶剤系発泡剤等が挙げられ、これらは単独又は二種以上を混合して使用できる。

発泡剤の添加量はその目的に応じ特に限定されるものではないが、高発泡成形を考慮すると(I)と(II)との合計100重量部当たり、0.1~10重量部である。発泡剤の添加量が0.1重量部未満では、十分な高発泡成形品を得ることが難しく、10重量部を越えて添加すると、均一な発泡成形品が得られ難く実用的でない。

本発明の塩化ビニル樹脂組成物は、一般の塩化ビニル樹脂組成物におけると同様、各種添加剤、例えば、安定剤、滑剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃助剤、顔料等を必要に応じて含有することができる。他の重合体も適宜混合することができる。

加工法としては通常、押出成形が用いられるが、圧縮成形、カレンダー成形、中空成形、射出成形等の加工法を用いても良い。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明

する。

実施例 1

オートクレーブにイオン交換水150重量部、デシルフェニルエーテルジスルファン酸ナトリウム0.35重量部、過硫酸カリウム0.03重量部、表1に示す共重合成分(A)組成となるような量の単量体混合物及び所定の重合度となる様な量のターシャリードデシルメルカプタンを仕込んだ。その後容器内を搅拌しながら、窒素にて5回置換し、53℃にて加熱し反応を開始した。8時間加熱搅拌し第1段目の反応を終了させた。

次に、第1段目の反応終了ラテックス中に表1に示す重合成分(B)組成となるような量の単量体及び所定の重合度となる様な量のターシャリードデシルメルカプタンを添加し、8時間53℃にて加熱搅拌し反応を終了させた。

反応終了後、生成したラテックスを冷却し噴霧乾燥することにより、表1に示す性状の白色の二段重合体粉末を得た。

なお、平均重合度は、試料を0.2g/100ml

クロロホルム溶液とし、オストワルド粘度計により、30℃で測定した比粘度の値から換算して求めた。但し、重合成分(B)の平均重合度については、共重合成分(A)のラテックスを共存させないほかは上記と同様にして別に乳化重合を行ったものについて測定した。

次に、二段重合体(II)10重量部を、塩化ビニル樹脂(ゼオン103EP-8D、平均重合度720)90重量部、錫系複合安定剤3重量部、炭酸カルシウム5重量部、アゾジカルボンアミド0.8重量部と共にヘンケルミキサーにて混合し、内温100℃まで昇温後、冷却し、パウダーコンパウンドを得た。

その後、65%径单軸押出機、丸型ペレットダイス、フルライト型スクリュー(CR 2.5 L/D 22)を使用して、C₁ 130℃、C₂ 135℃、C₃ 135℃、ヘッド135℃、ダイス150℃の設定温度でストランド押出を行い、そのストランドをホットカットしてペレットコンパウンドを作成した。

次に、得られたペレットコンパウンドを用いて、40%の単軸押出機、8%角型ダイス、フルフライト型スクリュー(CR 2.4 L/D 22)を使用し、C₁ 145°C、C₂ 175°C、C₃ 170°C、ヘッド160°C、ダイス160°Cの設定温度で押出ヘッドを行い、自由発泡させて発泡倍率、成形品の表面肌及びゲル化性を評価し、表-1にその結果を示した。

なお、成形品の表面肌は、しわ、波打ちの程度により○△×の三段階で肉眼判定した。

また、ゲル化性は、ヘンシェルミキサーで作成したパウダーコンパウンドについて、プラベンドープラストグラフ、ローターへッドを用いて、混練り温度140°C、回転数30 rpm、充填量60g、予熱5分の条件下で混練り抵抗が最大値を示す所を確認し、下記により表示した。

- 5分以内に最大値を示す ○
- 20分以内に最大値を示す △
- 20分以上抵抗が上らない ×

表 1

		二段重合体(I)の性状						組成物特性		
		共重合成分(A)			重合成分(B)			成形品の発泡倍率(倍)	成形品の表面肌	ゲル化性
		組成*(重量%)	重量部数	平均重合度	組成*(重量%)	重量部数	平均重合度			
本 発 明 例	1	MMA 91 BA 9	9.0	24.000	MMA 100	1.0	2.000	5.5	○	○
	2	MMA 93 EA 7	7.5	28.000	" 100	2.5	3.000	5.2	○	○
	3	MMA 91 BA 7 AN 2	9.3	17.000	MMA 86 EA 14	7	5.000	5.0	○	○
比 較 例	1	MMA 78 BA 22	9.0	22.000	MMA 100	1.0	2.000	2.8	△	○
	2	MMA 91 BA 9	9.0	38.000	" 100	1.0	2.000	5.6	×	△
	3	MMA 93 EA 7	7.5	28.000	" 100	2.5	15.000	2.1	○	×
	4	MMA 91 BA 7 AN 2	9.3	8.000	MMA 86 EA 14	7	5.000	1.9	○	○
	5	MMA 91 BA 9	4.5	24.000	MMA 100	5.5	2.000	1.4	△	○
	6	MMA 91 BA 9	9.7	25.000	" 100	3	2.000	2.3	○	×

* MMA: メタクリル酸メチル BA: アクリル酸ブチル EA: アクリル酸エチル AN: アクリロニトリル

実施例 2

実施例 1 の本発明例 1 における塩化ビニル樹脂と二段重合体との使用割合又は発泡剤の量もしくは種類を変えて同様の実験を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

		塩化ビニル樹脂組成物* (重量部)			成形品の発泡倍率(倍)	成形品の表面肌	ゲル化性
		塩化ビニル樹脂(I)	二段重合体(II)	発 泡 剂			
本 発 明 例	4	9 5	5	アゾジカルボンアミド 0.6	3.7	○	○
	5	9 0	1 0	# 0.6	5.2	○	○
	6	8 5	1 5	# 0.6	6.1	○	○
	7	9 7	3	# 0.2	3.1	○	○
	8	9 0	1 0	重炭酸ナトリウム 2.5	4.3	○	○
比較例	7	1 0 0	0	アゾジカルボンアミド 0.4	1.2	×	×

* 表記以外の配合剤は実施例 1 と同じ。